

|   |  |
|---|--|
| <p>(19) FRENCH REPUBLIC</p> <p style="text-align: center;">NATIONAL INTELLECTUAL PROPERTY<br/>INSTITUTE</p> <p style="text-align: center;">PARIS</p>  | <p>(11) Publication No.: <b>2,796,657</b><br/>(use only for reproduction requests)</p> <p>(21) National Registration No.: <b>99 09401</b></p> <p>(51) Int Cl<sup>7</sup>: C 30 B 11/00, C 30 B 29/38, C 01 21/06</p>   |
| <p>(12) <b>PATENT APPLICATION</b> <span style="float: right;"><b>A1</b></span></p>  |  |
| <p>(22) Filing date: July 20<sup>th</sup>, 1999</p> <p>(30) Priority:</p><br><br><p>(43) Date application made publicly available: January 26<sup>th</sup>, 2001 Bulletin 01/04.</p> <p>(56) List of documents cited in the preliminary search report: <i>Please refer to the end of this specification.</i></p> <p>(60) References to other related national documents:</p>  | <p>(71) Applicant(s): <i>THOMSON CSF Corporation. – FR.</i></p><br><br><br><p>(72) Inventor(s): GERARD DEMAZEAU, BERNARD BERDEU, CECILE COLLADO, ALAIN LARGETEAU, JEAN CHARLES GARCIA, JEAN LOUIS GUYAUX, and JEAN MASSIES.</p> <p>(73) Holder(s):</p><br><br><p>(74) Agent(s): THOMSON CSF.</p> |
| <p>(54) METHOD FOR SYNTHESIZING BULK SINGLE CRYSTAL MATERIALS COMPRISING NITRIDES OF GROUP III ELEMENTS</p> <p>(57) In order to manufacture bulk single crystals from nitrides such as GaN, we first prepare finely-divided polycrystalline nitride in a pressure chamber, in the presence of a solvent such as NH<sub>3</sub> and an additive such as NH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>Cl; we then proceed with solvothermal crystallogensis in a chamber (2) containing a mother substance (6), which is the polycrystalline nitride, and seeds (7).</p> <p style="text-align: center;">[Figure]</p> |  |

## **METHOD FOR SYNTHESIZING BULK SINGLE CRYSTAL MATERIALS COMPRISING NITRIDES OF GROUP III ELEMENTS**

The present invention relates to a method for synthesizing bulk single crystal materials comprising nitrides of Group III elements.

Materials associating Group III and V elements have received considerable attention in recent years, especially nitrides of aluminum (AlN), gallium (GaN), and indium (InN). Due to the large forbidden energy gap separating the valence band and the conduction band, these nitrides may, in the pure or doped state (n or p), lead to major industrial developments. Among these we may cite, in non-limiting fashion, high-temperature semiconductors, light-emitting diodes (LEDs), high-density optical storage, etc.

Among these III-V nitrides, GaN is especially interesting due to the intermediary value of its forbidden energy band. In particular, it may lead to the manufacture of light-emitting diodes operating in the blue or ultraviolet spectral region.

The main problem is obtaining single crystals of GaN. Two principal approaches have been explored: one based on thin-layer deposits, and the other aimed at obtaining bulk single crystals.

The first approach is discussed in the following publications: Nakamura, S., Harada, Y., and Seno, M., (1991): "Novel Metal-organic Chemical Vapor Deposition System for GaN Growth," Appl. Phys. Lett., 58 (18), 2021-2023; Nakamura, S., Senoh, M., Iwasa, N., and Nagama, S., (1995): "High-brightness InGaN Blue, Green, and Yellow Light-emitting Diodes with Quantum Well Structures," Jp. J. Appl. Phys. Vol. 34, Part 2, 7A, L797-L799; Nakamura, S., (1997): "First III-V-Nitride-based Violet Laser Diodes," J. Cryst. Growth, 170, 1-15. And in the following patents: "Manufacture of Gallium Nitride Compound Semiconductor Lasers," JP 94-62229, March 31<sup>st</sup>, 1994; "Manufacture of Nitride Semiconductor Laser Diodes," JP 96-53429, March 11<sup>th</sup>, 1996.

As regards the second approach (obtaining bulk single crystals), two methods have been tested.

The first method is derived from the melting bath crystallization technique, but given the high temperatures required [ $T_{\text{melting}}(\text{GaN}) \approx 3064^{\circ}\text{C}$ ], very high nitrogen pressures (approximately 2 GPa) were used in order to stabilize the GaN stoichiometry (1.4 - 1.5 GPa). Such pressures appear difficult to implement on an industrial scale due to the energy stored during compression of gases such as nitrogen [publications: Porowski, S., (1996): "High-pressure Growth of GaN – New Prospects for Blue Laser," J. Cryst. Growth, 166, 583-589; Porowski, S., Bockowski, M., Lucznik, B., Wroblewski, M., Krukowski S.T., Grzegory, I., Leszczynski, M., Nowak, G., Pakula, K., and Baranowski, J., (1997): "GaN Crystals Grown in the Increased-volume High-pressure Reactors," Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 449, 35-40. Patent: "Method of Manufacturing Epitaxial Layers of GaN or Ga (Al,In)N on Single Crystal GaN and Mixed Ga(Al,In)N Substrates," WO 96-PL 17, October 11<sup>th</sup>, 1996].

The second method, recently explored by the same authors under the generic term AMMONO [Publication: Dwilinski, R., Doradzinski, R., Garczynski, J., Sierzputowski, L., Baranowski, J.M., and Kaminska, M., (1997), "Exciton Photo-luminescence of GaN Bulk Crystals Grown by the AMMONO Method," Mat. Sci. Eng., B50 46-49], consists of using  $\text{NH}_3$  ammonia under supercritical conditions ( $T < 500^{\circ}\text{C}$  –  $P < 500$  Mpa) starting from the initial metal. The resultant product relates more to a powder than to processing nitride single crystals as the latter are understood by the expert.

The AMMONO method does not make it possible to obtain industrially-usable single crystals: its authors do not describe a reliable crystallogenesi stage (no indication is given as to the conditions to be met or the principal parameters of this stage). The articles cited above reveal that the growth of crystallites is random and that their size cannot be controlled.

The goal of the present invention is a method for synthesizing bulk material comprising nitrides of Group III elements that yields industrially-usable and economical single crystals whose size falls within the 2-50 mm range, although this size is in no way limiting.

The method of the invention is characterized by the fact that it consists of preparing a nitride of at least one of said elements in divided form, then in performing solvothermal crystallogenesis.

The present invention will be more fully understood upon reading the detailed description of an embodiment method, cited by way of non-limiting example and illustrated by the attached drawing, the sole figure of which is a simplified cross-section view of a reaction chamber that could be used for implementing the crystallogenesis stage of the method of the invention.

The invention is described below with reference to the synthesis of GaN single crystals, but it is understood that it is not limited to the synthesis of this substance alone, and that it may be implemented for the synthesis of nitrides of Group III elements and their alloys, such as GaInN and GaAlIn, for example. Therefore, each time gallium is involved, it could be replaced by one of these elements or by an alloy of these elements, while taking their specific characteristics into account (specifically, whether they are solid or liquid).

According to the invention, the method for synthesizing such nitrides includes two stages: the first consists of obtaining a gallium nitride in finely-divided form, which will be referred to hereinafter as the "mother substance," and the second consists of carrying out crystallogenesis starting from the mother substance. It should be noted that the size of the mother substance grains plays an important role in the crystallogenesis process, which is described in detail below. This process is closely linked to the transport of a chemical component that potentially contains gallium and nitrogen towards crystallization seeds. To ensure the formation of such a chemical component, it is necessary to give the GaN acting as the mother substance excellent reactivity with the solvent used during this process. The smaller the mother substance grains are (size is preferably smaller than 1  $\mu\text{m}$ ), the larger the total surface of a same quantity of mother substance is, and the better the reactivity.

However, given the fact that the method of the invention applies to the synthesis of other nitrides (such as AlN, InN, or nitrides of other Group III elements), the first stage of this method can unfold in different ways; the

condition to meet is to obtain a finely-divided mother substance. Hence, whereas in the case of GaN the encapsulation of the additive by gallium results from gallium's low melting temperature value, in the case of other compounds such as AlN and InN, since the Al<sup>0</sup> and In<sup>0</sup> metals are solids (at ambient temperature), the method for preparing the mother substance, although different from that of GaN, is very similar to it. Instead of encapsulation, it involves a homogeneous mixture of metal grains (Al, In, etc.), available in powder form, with additives.

In the case of gallium, the first stage is prepared as follows. The gallium is mixed, at a temperature slightly higher than the temperature at which it becomes liquid, with one or several finely-divided materials, in order to obtain an easy-to-handle powder, and the gallium then encapsulates this/these material(s), which we will refer to as additives. Such an additive may be any finely-divided chemical compound that is likely, upon decomposition, to have a nitriding power or to increase the solvent's nitriding power.

We also found that the additive can play a number of roles: it helps to ensure good division of the metal gallium, which is practically liquid under ambient conditions (its melting temperature is approximately 29.78°C); it enables formation of a divided solid phase, which is more easily handled than a liquid phase, and it takes part, directly or indirectly, in the gallium nitriding phenomenon (this nitriding could be carried out by the nitriding solvent alone, or along with a nitriding additive, or by the solvent and the additive at the same time). If the additive is selected from among nitriding additives such as NaN<sub>3</sub> or NH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>Cl, the nitriding kinetics in the presence of NH<sub>3</sub> in the supercritical state is much higher than when the solvent NH<sub>3</sub> is used alone. This nitriding kinetics can be improved if the additive or coadditive used also produces, upon decomposition, a hydrogenated atmosphere. This product may be NaBH<sub>4</sub>. Generally speaking, additives are advantageously selected from among those that are likely to divide gallium and to encourage its nitriding.

Moreover, the choice of additive is guided by the possibility of easily separating the subproducts of the GaN reaction. Hence, for example, if NaN<sub>3</sub> is used as an additive, the elimination of subproducts containing sodium is difficult,

even harmful for the GaN microcrystallites, due to the alteration of their surface. Advantageously, the method of the invention uses  $\text{NH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$  or  $\text{NH}_3\text{NH}_3\text{Cl}_2$  hydrazinium chlorides as additives. In addition to the very high reactivity of these hydrazinium chlorides in the nitriding process, we have found that the subproduct formed thereby ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) can be easily separated from GaN, either by introducing a temperature gradient between the reaction mixture (mother substance) and the upper end of the chamber containing it (as described below), or by sublimation, by treating the final reaction mixture in a nitrogen flow between 300 and 600°. This treatment lasts between 3 and 10 hours depending upon the mass of treated product.

In the case of synthesis of alloys such as  $\text{GaInN}$ ,  $\text{AlGaInN}$ ,  $\text{GaAlInN}$ , etc., the gallium may be subdivided by a mixture of powders ( $\text{Al}^0$  and/or  $\text{In}^0$  and  $\text{NH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$ , for example). The invention also applies to the synthesis of single crystals of nitride alloys implementing at least one of the Group III elements.

In order to successfully complete this stage, in the case of gallium, we optimize the quantities of gallium and additive. One may, for example, select a ratio ranging from 1 to 10 as the  $\text{NH}_2\text{NH}_3\text{Cl}/\text{Ga}$  molar ratio. The reaction is performed in a chamber into which the solvent and the reagents (gallium, additive, and possibly  $\text{Al}^0$  and/or  $\text{In}^0$  and a coadditive) are placed. The solvent may, for example, be  $\text{NH}_3$  or  $\text{NH}_2\text{NH}_2$ , or any other solvent that is compatible with the stability of III-V nitrides.

The reaction mixture is brought to a temperature higher than the critical temperature of the solvent alone ( $400 < T < 800^\circ\text{C}$ ). Since the reaction mixture is contained within a constant volume (chamber volume), the temperature elevation induces a fluid pressure increase. Generally, the pressure ranges from 40 to 400 MPa. Since  $T > T_c$  (critical temperature of the solvent alone) and  $P > P_c$  (critical pressure of the solvent alone), the fluid is in supercritical conditions. Under these conditions, the formation of GaN microcrystallites is observed. Since the solubility of the reagents introduced into the solvent is very different in subcritical conditions than it is in supercritical conditions, under supercritical conditions we induce bulk nucleation of the GaN, leading to the formation of microcrystallites.

The reaction duration depends upon the reactivity of the additives or coadditives, as well as the values of the temperature and pressure thermodynamic parameters. The resultant microcrystallites of GaN (or one of its alloys) may have dimensions of approximately 1  $\mu\text{m}$ . Along with using them in the second stage described below, they may be used in other applications: manufacture of ceramics, source or target material for laser ablation deposition, gallium chemistry, hardening coatings, material for replacing blue screen phosphors, etc.

Once the GaN microcrystallites are obtained, we proceed with the second stage: the crystallogensis of bulk single crystal GaN. This stage occurs inside a closed reaction chamber, and is referred to as the "solvothetmal" stage. On the drawing, we have shown a sketch of an installation 1 including a reaction chamber 2 shaped like an elongated, vertically-arranged cylindrical receptacle. The chamber 2 is closed at its upper section by a nozzle 3 connected to a pressure control device (not shown). The chamber 2 is arranged in a furnace 4 that surrounds it over its entire height and enables temperature gradients to be applied to it along its axis.

The chamber 2 is divided into two superimposed zones: a lower zone 2A and an upper zone 2B, separated by a diaphragm 5. As a variation, the diaphragm 5 can be eliminated. The temperature gradient existing between these two zones (2A and 2B) is between 10 and 100°C. The gradient direction depends on the solubility of the mother substance as a function of the temperature.

The mother substance 6 developed in the first stage is placed in zone 2A, and several crystallization seeds 7 are suspended in zone 2B. The seeds are composed of segments of single crystal or polycrystalline material that either have lattice parameters that are compatible with those of the GaN network (single crystal), or are oriented so as to ensure heteroepitaxy (that is, coincidence of the crystallographic positions of certain atoms). These seeds may be made of GaN, InN, AlN, or any material having a crystalline structure that is very similar to that of GaN. The chamber 2 is filled with a nitrogenous solvent (for example, hydrazine  $\text{N}_2\text{H}_4$  or ammonia  $\text{NH}_3$ ) or any solvent that is compatible with

III-V nitrides. The chamber 2 is kept at a pressure ranging approximately from 5 MPa to 2 GPa.

In order to ensure the transport of gallium and nitrogen from the mother substance 6 towards the seeds 7, it is advantageous to form intermediary compounds likely to provide anions, such as  $N^{3-}$  or any other combination containing nitrogen, in zone 2A. These compounds result from a chemical reaction between the mother substance GaN and at least one other "precursor" compound. Such a compound improves the solubility of GaN (which is very low, even when it is in the form of very fine grains) and, thanks to the formation of ionic components, encourages the transport of gallium and nitrogen. The intermediary compounds are generally either  $Ga(NH_3)_x^{3+}$  complexes or nitrides that are soluble in the solvent filling the chamber. In any case, it is necessary to maintain a temperature gradient between zone 2A, where the intermediary compounds are formed, and the seeds, so that these complex intermediary compounds are broken down into GaN and  $N^{3-}$  (or  $NH_3$ ) and the nitride is redeposited onto the seeds. Given the particular physico-chemical properties of the solvents brought to the supercritical state (temperature and pressure), it is preferable to avoid the formation domain of the complex component  $Ga(NH_3)_x^{3+}$  (whose stability is relatively limited) by controlling temperature and pressure conditions in the chamber 2.

Advantageously, formation of a component  $M_xGaN_y$  (soluble in a nitriding solvent) that acts as an intermediary between the mother substance GaN and an additive  $MN_z$  can lead to the formation of an ionic chemical component that may, depending upon the temperature gradient, transport the gallium and nitrogen towards the seeds when the abovementioned crystallogenes conditions are met. In order to ensure good solubility of the intermediary compound  $M_xGaN_y$ , which is indispensable for the formation of the ionic component  $GaN^{(1+8)3}_{2+6}$  which is responsible for the chemical transport of the components of GaN (namely  $Ga^{3+}$  and  $N^{3-}$ ), the substance M may be selected from among any element that increases the ionicity of the Ga-N bond. Advantageously, M may be an alkali element, specifically lithium, and the precursor is then  $Li_3N$ .



The parameters influencing the transfer of chemical substances from the mother substance towards the seed are: the nature of the intermediary compound  $M_x\text{GaN}_y$ , the nature of the solvent, the nature of the seeds, the temperature gradient  $T$  between the mother substance and the seeds, the temperature of the mother substance, and the pressure value in the chamber 2. Experiments have demonstrated that by using intermediary compounds for which: M is an alkali or alkali-earth element, the solvent is liquid  $\text{NH}_3$ , the temperature of the mother substance ranges from 100 to 600°C, the pressure ranges from 5 MPa to 2 GPa, and the  $T$  ranges from 10 to 100°C, one can synthesize GaN single crystals whose dimension may range from 2 to 50 mm, although this size is non-limiting.

The duration of the crystallogenesi s process depends upon the quantity of material treated, the chemical parameters able to control transport in such a way [ungrammatical construction; word or words missing] (nature of the solvent, nature and quantity of the additive or coadditive, temperature gradient), the thermodynamic parameters of temperature and pressure, as well as the size of the desired single crystals. Depending upon the latter parameter in particular, durations of 1 to 10 weeks may be necessary.

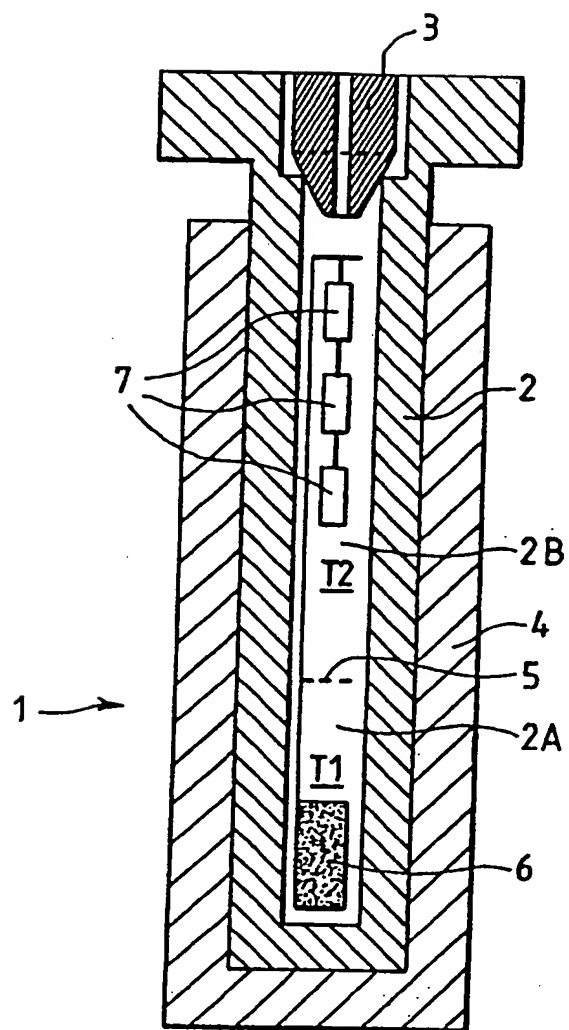
## CLAIMS

1. Method for synthesizing bulk single crystals comprising nitrides of Group III elements, consisting of preparing finely-divided polycrystalline nitride from at least one of these elements, then in performing solvothermal crystallogenesis.
2. Method according to Claim 1, wherein the divided polycrystalline nitride is prepared using a nitriding additive.
3. Method according to Claim 3, wherein the additive is  $\text{NH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$  or  $\text{NH}_3\text{NH}_3\text{Cl}_2$ .
4. Method according to one of the preceding claims, wherein the preparation of polycrystalline nitride is performed in the presence of a nitriding solvent.
5. Method according to Claim 4, wherein the solvent is  $\text{NH}_3$  or  $\text{NH}_2\text{NH}_2$ .
6. Method according to Claim 4 or 5, wherein the nitriding kinetics is increased by using an additive that produces a hydrogenated atmosphere upon its decomposition.
7. Method according to Claim 6, wherein the additive is  $\text{NaBH}_4$ .
8. Method according to Claim 6, wherein several coadditives able to play various roles are used conjointly to prepare the polycrystalline nitride.
9. Method according to one of the preceding claims, wherein the preparation of the divided polycrystalline nitride is performed in a chamber under a pressure ranging approximately from 40 to 400 MPa.
10. Method according to one of the preceding claims, wherein crystallogenesis is performed in a reactive chamber (2) divided into two zones and containing the polycrystalline nitride in one of the zones (2A) and crystallization seeds in the other zone (2B), with a temperature gradient being maintained between the two zones, the chamber being filled with a solvent that is chemically compatible with III-V nitrides and able to transport chemical components containing

gallium and nitrogen, and the seeds being composed of single crystal or polycrystalline material.

11. Method according to Claim 10, wherein the pressure in the chamber ranges approximately from 5 MPa to 2 GPa and wherein the temperature difference between the two zones ranges approximately from 10 to 100°C.
12. Method according to one of Claims 10 or 11, wherein the two zones are separated by a diaphragm (5).
13. Method according to one of Claims 10 through 12, wherein the solvent filling the chamber is liquid  $\text{N}_2\text{H}_4$  or  $\text{NH}_3$  or any other solvent that is chemically compatible with the stability of III-V nitrides.
14. Method according to one of Claims 10 through 13, wherein the seeds are composed of segments of single crystal or polycrystalline material.
15. Method according to Claim 14, wherein the seed material has lattice parameters that are compatible with those of the bulk single crystal network to be obtained.
16. Method according to Claim 14, wherein the segments of the seeds are oriented so as to ensure heteroepitaxy.
17. Method according to one of Claims 10 through 16, wherein crystallogenesis is performed in the presence of at least one precursor.
18. Method according to Claim 17, wherein the precursor is selected so as to produce anions such as  $\text{N}^{3-}$ .
19. Method according to Claim 17 or 18, wherein the precursor is an alkali or earth-alkali nitride.
20. Method according to Claim 17, wherein the precursor is  $\text{Li}_3\text{N}$ .
21. Bulk single crystal comprising nitrides of Group III elements, obtained by the method in any of Claims 1 through 20.
22. Single crystal according to Claim 21, wherein the single crystal is gallium nitride.
23. Single crystal according to Claim 21, wherein the single crystal is gallium alloy nitride.

24. Single crystal according to Claim 23, wherein the single crystal is one of the following nitrides: GaInN, AlGaN, GaAlInN, or any other nitride alloy implementing at least one of the Group III elements.
25. Microcrystallites of gallium nitride or of one of its alloys, approximately 1  $\mu\text{m}$  in dimension, realized according to the first stage of the method described in any of Claims 1 through 9.



①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①⑪ N° de publication :

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 796 657

②① N° d'enregistrement national :

99 09401

⑤① Int Cl<sup>7</sup> : C 30 B 11/00, C 30 B 29/38, C 01 B 21/06

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 20.07.99.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 26.01.01 Bulletin 01/04.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : THOMSON CSF Société anonyme —  
FR.

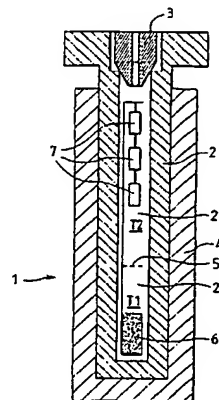
⑦② Inventeur(s) : DEMAZEAU GERARD, BERDEU  
BERNARD, COLLADO CECILE, LARGETEAU ALAIN,  
GARCIA JEAN CHARLES, GUYAUX JEAN LOUIS et  
MASSIES JEAN.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : THOMSON CSF.

⑤④ PROCÉDE DE SYNTHÈSE DE MATÉRIAUX MASSIFS MONOCRISTALLINS EN NITRURES D'ÉLÉMENTS DE  
LA COLONNE III DU TABLEAU DE LA CLASSIFICATION PÉRIODIQUE.

⑤⑦ Pour réaliser des monocristaux massifs de nitrures  
tels que GaN, on prépare d'abord du nitrure polycristallin fi-  
nement divisé dans une enceinte sous pression, en présen-  
ce d'un solvant tel que  $\text{NH}_3$  et d'un additif tel que  $\text{NH}_2\text{NH}_2\text{Cl}$ ,  
puis on procède à une cristallogenèse solvothermale dans  
une enceinte (2) contenant un corps-mère (6) qui est le ni-  
trure polycristallin et des germes (7).



FR 2 796 657 - A1



**PROCEDE DE SYNTHESE DE MATERIAUX MASSIFS  
MONOCRISTALLINS EN NITRURES D'ELEMENTS DE LA COLONNE III  
DU TABLEAU DE LA CLASSIFICATION PERIODIQUE**

La présente invention se rapporte à un procédé de synthèse de matériaux massifs monocristallins en nitrures d'éléments de la colonne III du Tableau de la Classification Périodique.

Les matériaux associant les éléments des colonnes III et V du  
5 Tableau Périodique ont depuis plusieurs années connu un intérêt particulier, notamment les nitrures d'aluminium (AlN), de gallium (GaN) et d'indium (InN). En effet, ces nitrures, de par la valeur importante de la bande d'énergie interdite entre la bande de valence et la bande de conduction, peuvent, à l'état pur ou dopé (n ou p), conduire à des développements  
10 industriels importants. Parmi ceux-ci, on peut citer, sans que cette énumération ait un caractère limitatif, les semiconducteurs fonctionnant à haute température, les diodes électroluminescentes (DEL), le stockage optique de haute densité...

Parmi ces nitrures III-V, GaN est particulièrement intéressant du  
15 fait de la valeur intermédiaire de sa bande d'énergie interdite. Il peut notamment conduire à réaliser des diodes électroluminescentes fonctionnant dans le bleu ou l'ultraviolet.

Le principal problème est l'obtention de monocristaux de GaN. Deux principales voies ont été explorées : celle basée sur des dépôts de  
20 couches minces, celle ciblée sur l'obtention de monocristaux massiques.

Pour la première voie, on peut, en particulier, citer les travaux de : Nakamura S., Harada Y. & Seno M., (1991) : « Novel metal-organic chemical vapor deposition system for GaN growth », Appl. Phys. Lett., 58 (18), 2021-2023 ; Nakamura S., Senoh M., Iwasa N. & Nagama S., (1995) : « High-  
25 brightness InGaN blue, green and yellow light-emitting diodes with quantum well structures », Jp. J. Appl. Phys. Vol. 34, Part 2, 7A, L797-L799 ; Nakamura S., (1997) : « First III-V-Nitride-based violet laser diodes, J. Cryst. Growth », 170, 1-15. Et les brevets suivants : « Manufacture of gallium nitride compound semiconductor lasers » JP 94-62229, 31 Mar. 1994 ;  
30 « Manufacture of nitride semiconductor laser diodes » JP 96-53429, 11 Mar. 1996.

En ce qui concerne la seconde voie (obtention de monocristaux massiques) deux procédés ont été testés.

Le premier est dérivé de la technique de cristallisation par bain fondu, mais étant donné les températures élevées requises [ $T_{\text{fusion}}(\text{GaN}) \approx 3064^\circ\text{C}$ ], de très hautes pressions d'azote (d'environ 2 GPa) ont été utilisées afin de stabiliser la stœchiométrie GaN (1,4-1,5 GPa). De telles pressions apparaissent difficilement industrialisables étant donné l'énergie emmagasinée lors de la compression de gaz tels que l'azote [publications : Porowski S., (1996) : « High pressure growth of GaN – new prospects for blue laser », J. Cryst. Growth, 166, 583-589 ; Porowski S., Bockowski M., Lucznik B., Wroblewski M., Krukowski S.T., Grzegory I., Leszczynski M., Nowak G., Pakula K. & Baranowski J., (1997) : « GaN crystals grown in the increased volume high pressure reactors », Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 449, 35-40. Brevet : « Method of manufacturing epitaxial layers of GaN or Ga (Al, In)N on single crystal GaN and mixed Ga(Al,In)N substrates », WO 96-PL 17, 11 Oct. 1996].

Le second procédé, récemment exploré par les mêmes auteurs sous le terme générique AMMONO [Publication : Dwilinski R., Doradzinski R., Garczynski J., Sierzputowski L., Baranowski J.M. & Kaminska M., (1997), « Exciton photo-luminescence of GaN bulk crystals grown by the AMMONO method », Mat. Sci. Eng., B50 46-49], consiste en l'utilisation de l'ammoniac  $\text{NH}_3$  dans les conditions supercritiques ( $T < 500^\circ\text{C}$  –  $P < 500$  MPa) à partir du métal initial. Le produit résultant se rapporte plus à une poudre qu'à l'élaboration de monocristaux de nitrures tels que l'homme de l'art les conçoit.

Ce procédé AMMONO ne permet pas d'obtenir de monocristaux utilisables industriellement : ses auteurs ne décrivent pas d'étape de cristallogénèse fiable (aucune indication n'est fournie quant aux conditions à remplir et aux paramètres principaux de cette étape). Les articles précités font apparaître que la croissance des cristallites est aléatoire et que leur taille est incontrôlable.

La présente invention a pour objet un procédé de synthèse de matériau massif en nitrures d'éléments de la colonne III du Tableau de la Classification Périodique qui permette d'obtenir de façon industriellement



exploitable et économique des monocristaux d'une taille pouvant se situer dans la gamme 2-50 mm sans que cette taille soit limitative.

Le procédé de l'invention est caractérisé par le fait qu'il consiste à préparer du nitrure de l'un au moins desdits éléments sous forme divisée, puis à réaliser une cristallogénèse solvothermale.

La présente invention sera mieux comprise à la lecture de la description détaillée d'un mode de mise en oeuvre, pris à titre d'exemple non limitatif et illustré par le dessin annexé, dont la figure unique est une vue en coupe simplifiée d'une enceinte réactionnelle pouvant servir à la mise en oeuvre de l'étape de cristallogénèse du procédé de l'invention.

L'invention est décrite ci-dessous en référence à la synthèse de monocristaux de GaN, mais il est bien entendu qu'elle n'est pas limitée à la synthèse de ce seul corps, et qu'elle peut être mise en oeuvre pour la synthèse de nitrures d'éléments de la colonne III du Tableau de la Classification Périodique, et de leurs alliages, comme par exemple GaInN, GaAlIn. Ainsi, à chaque fois qu'il sera question de gallium, on pourra le remplacer par l'un de ces éléments ou par un alliage de ces éléments en tenant compte de leurs caractéristiques propres (en particulier s'ils sont solides ou liquides).

Selon l'invention, le procédé de synthèse de tels nitrures comporte deux étapes : la première consiste à obtenir un nitrure de gallium sous forme finement divisée, qui sera appelé par la suite « corps-mère », et la seconde à réaliser la cristallogénèse à partir du corps-mère. On notera que la taille des grains du corps-mère joue un rôle important dans le processus de cristallogénèse, décrit en détail ci-dessous. En effet, ce processus est intimement lié au transport d'une espèce chimique contenant potentiellement du gallium et de l'azote vers des germes de cristallisation. Pour assurer la formation d'une telle espèce chimique, il est nécessaire de conférer au GaN servant de corps-mère une excellente réactivité avec le solvant utilisé pendant ce processus. Plus les grains du corps-mère sont petits (taille inférieure à 1  $\mu\text{m}$ , de préférence), plus la surface totale d'une même quantité de corps-mère est importante, et meilleure est cette réactivité.

Toutefois, du fait que le procédé de l'invention s'applique à la synthèse d'autres nitrures (tels que AlN, InN ou des nitrures d'autres éléments de la colonne III), la première étape de ce procédé peut se dérouler

différemment, la condition à respecter étant d'obtenir un corps-mère finement divisé. Ainsi, alors que dans le cas du GaN, l'encapsulation de l'additif par le gallium résulte de la faible valeur de la température de fusion du gallium, dans le cas d'autres composés tels que AlN et InN, les métaux

5 Al° et In° étant des solides (à la température ambiante), le procédé de préparation du corps-mère, quoique différent de celui de GaN en est très proche. Au lieu d'une encapsulation, il s'agit d'un mélange homogène des grains métalliques (Al, In ...) disponibles sous forme de poudre et d'additifs.

Dans le cas du gallium, on prépare la première étape comme suit.

10 Le gallium est mélangé, à une température très légèrement supérieure à celle où il passe à l'état liquide, à un ou plusieurs matériaux finement divisés, afin d'obtenir une poudre facilement manipulable, et le gallium encapsule alors ce ou ces matériaux, que l'on appellera additif. Un tel additif peut être tout composé chimique finement divisé et susceptible, lors de sa

15 décomposition d'avoir un pouvoir nitrurant ou d'accroître le pouvoir nitrurant du solvant.

On a trouvé par ailleurs que l'additif peut assurer plusieurs rôles : il permet de réaliser une bonne division du gallium métal, qui est pratiquement liquide dans les conditions ambiantes (sa température de

20 fusion est d'environ 29,78°C) ; il permet la formation d'une phase solide divisée, plus facilement manipulable qu'une phase liquide, et il participe, directement ou indirectement, au phénomène de nitruration du gallium (cette nitruration pourrait être réalisée par le solvant nitrurant seul, ou à l'aide d'un additif nitrurant ou encore à la fois par le solvant et l'additif). Si l'additif est

25 choisi parmi les additifs nitrurants tels que  $\text{NaN}_3$  ou  $\text{NH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$ , la cinétique de nitruration en présence d' $\text{NH}_3$  à l'état supercritique est beaucoup plus élevée que dans le cas de l'utilisation du solvant  $\text{NH}_3$  seul. Cette cinétique de nitruration peut être améliorée si l'additif ou co-additif utilisé produit en outre, lors de sa décomposition, une atmosphère hydrogénée. Ce produit peut être

30 du  $\text{NaBH}_4$ . De façon générale, les additifs sont avantageusement choisis parmi ceux susceptibles à la fois de diviser le gallium et de favoriser sa nitruration.

En outre, le choix de l'additif est guidé par la possibilité de séparer facilement les sous-produits de la réaction de GaN. Ainsi, par exemple, si

35  $\text{NaN}_3$  peut servir d'additif, l'élimination des sous-produits contenant du

sodium est difficile, voire préjudiciable pour les microcristallites de GaN, notamment à cause de l'altération de leur surface. De façon avantageuse, le procédé de l'invention utilise en tant qu'additifs des chlorures d'hydrazinium  $\text{NH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$  ou bien  $\text{NH}_3\text{NH}_3\text{Cl}_2$ . En effet, outre la très grande réactivité de ces chlorures d'hydrazinium en ce qui concerne le processus de nitruration, on a trouvé que le sous-produit formé alors ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) peut être séparé facilement de GaN, soit en introduisant un gradient de température entre le mélange réactionnel (corps-mère) et l'extrémité supérieure de l'enceinte le contenant (comme décrit ci-dessous), soit par sublimation, en traitant le mélange réactionnel final sous flux d'azote entre 300 et 600°. Ce traitement dure de 3 à 10 heures selon la masse de produit traitée.

Dans le cas de la synthèse d'alliages tels que  $\text{GaInN}$ ,  $\text{AlGaIn}$ ,  $\text{GaAlInN}$ , ... le gallium peut être subdivisé par un mélange de poudres ( $\text{Al}^\circ$  et/ou  $\text{In}^\circ$  et  $\text{NH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$  par exemple). L'invention s'applique également à la synthèse de monocristaux d'alliages de nitrure mettant en œuvre au moins un des éléments de la colonne III du Tableau Périodique.

Pour mener à bien cette première étape, dans le cas du gallium, on optimise les quantités de gallium et d'additif. On peut, par exemple, choisir comme rapport molaire  $\text{NH}_2\text{NH}_3\text{Cl}/\text{Ga}$  un rapport compris entre 1 et 10. La réaction est effectuée dans une enceinte dans laquelle on introduit le solvant et les réactifs (gallium, additif et éventuellement  $\text{Al}^\circ$  et/ou  $\text{In}^\circ$  et un co-additif). Le solvant, peut, par exemple, être du  $\text{NH}_3$  ou du  $\text{NH}_2\text{NH}_2$  ou tout autre solvant compatible avec la stabilité des nitrures III-V.

Le mélange réactionnel est porté à une température supérieure à la température critique du solvant seul ( $400 < T < 800^\circ\text{C}$ ). Du fait que le mélange réactionnel est confiné dans un volume constant (volume de l'enceinte), l'élévation de température induit un accroissement de la pression du fluide. Généralement, la pression est comprise entre 40 et 400 MPa. Comme  $T > T_c$  (température critique du solvant seul) et  $P > P_c$  (pression critique du solvant seul), le fluide se trouve dans les conditions supercritiques. Dans ces conditions, on observe la formation de microcristallites de GaN. En effet, la solubilité des réactifs introduits dans le solvant étant très différente entre les conditions subcritiques et supercritiques, on induit dans les conditions supercritiques une nucléation foisonnante du GaN conduisant à la formation des microcristallites. La durée

de réaction dépend notamment de la réactivité des additifs ou des co-additifs ainsi que des valeurs des paramètres thermodynamiques température et pression. Les microcristallites de GaN (ou de l'un de ses alliages) ainsi obtenus peuvent avoir des dimensions d'environ 1  $\mu\text{m}$ . Outre leur utilisation

5 pour la deuxième étape décrite ci-dessous, ils peuvent être utilisés dans d'autres applications : fabrication de céramiques, matériau de source ou de cible pour dépôts par ablation laser, chimie du gallium, revêtement de durcissement, matériau pour le remplacement des luminophores bleus d'écrans, etc.

10 Lorsque l'on a obtenu les microcristallites de GaN, on procède à la seconde étape, la cristallogénèse de GaN massif monocristallin. Cette étape est menée dans une enceinte réactionnelle fermée, et est dite « solvothermale ». On a représenté sur le dessin le schéma d'une installation

15 1 comportant une enceinte réactionnelle 2 qui a la forme d'un récipient cylindrique allongé, disposé verticalement. L'enceinte 2 est fermée à sa partie supérieure par une buse 3 reliée à un dispositif de contrôle de la pression (non représenté). L'enceinte 2 est disposée dans un four 4 qui l'entoure sur toute sa hauteur et qui permet de lui appliquer des gradients de température le long de son axe.

20 L'enceinte 2 est divisée en deux zones superposées: une zone inférieure 2A et une zone supérieure 2B, séparées par un diaphragme 5. En variante, le diaphragme 5 peut être supprimé. Le gradient de température existant entre ces deux zones (2A et 2B) est de 10 à 100°C. Le sens du gradient dépend notamment de la solubilité du corps-mère en fonction de la

25 température.

Dans la zone 2A, on dispose le corps-mère 6 élaboré lors de la première étape, et dans la zone 2B, on suspend plusieurs germes de cristallisation 7. Les germes sont constitués de lames de matériau monocristallin ou polycristallin soit présentant des paramètres de maille

30 compatibles avec ceux du réseau de GaN (monocristallin), soit orientées de manière à assurer une hétéro-épitaxie (c'est-à-dire une coïncidence des positions cristallographiques de certains atomes). Ces germes peuvent être en GaN, InN, AlN ou en tout matériau présentant une structure cristalline très voisine de celle de GaN. L'enceinte 2 est remplie d'un solvant azoté (par

35 exemple de l'hydrazine  $\text{N}_2\text{H}_4$  ou de l'ammoniac  $\text{NH}_3$ ) ou de tout solvant

compatible avec les nitrures III-V. L'enceinte 2 est maintenue à une pression comprise entre 5MPa et 2GPa environ.

Afin d'assurer le transport de gallium et d'azote du corps-mère 6 vers les germes 7, il est avantageux de former dans la zone 2A des composés intermédiaires susceptibles de fournir des anions tels que  $N^{3-}$  ou toute autre combinaison contenant de l'azote. Ces composés résultent d'une réaction chimique entre le corps-mère GaN et au moins un autre composé appelé « précurseur ». Un tel composé améliore la solubilité de GaN (qui est très faible, même lorsqu'il est sous forme de grains très fins) et grâce à la formation d'espèces ioniques favorisant ledit transport de gallium et d'azote. Les composés intermédiaires sont généralement soit des complexes  $Ga(NH_3)_x^{3+}$ , soit des nitrures solubles au sein du solvant remplissant l'enceinte. Dans tous les cas, il est nécessaire de maintenir un gradient de température entre la zone 2A de formation des composés intermédiaires et les germes, de façon que ces composés intermédiaires complexes soient dégradés en GaN et  $N^{3-}$  (ou  $NH_3$ ), le nitrure se redéposant sur les germes. Etant donné les propriétés physico-chimiques particulières des solvants portés à l'état supercritique (température et pression), il est préférable d'éviter le domaine de formation de l'espèce complexe  $Ga(NH_3)_x^{3+}$  (dont la stabilité est relativement restreinte) en contrôlant les conditions de température et de pression dans l'enceinte 2.

De façon avantageuse, la formation d'une espèce  $M_xGaNy$  (soluble dans un solvant nitrurant) intermédiaire entre le corps-mère GaN et un additif  $MN_z$  peut conduire à la formation d'une espèce chimique ionique susceptible, en fonction dudit gradient de température, de transporter le gallium et l'azote vers les germes lorsque les conditions précitées de cristallogénèse sont remplies. Afin d'assurer une bonne solubilité du composé intermédiaire  $M_xGaNy$ , solubilité indispensable pour la formation de l'espèce ionique  $GaN_{2+\delta}^{(1+\delta)3-}$ , responsable du transport chimique des constituants de GaN (à savoir  $Ga^{3+}$  et  $N^{3-}$ ), le corps M peut être choisi parmi tout élément accroissant l'ionicté de la liaison Ga-N. De façon avantageuse, M peut être un élément alcalin, notamment le lithium, et le précurseur est alors  $Li_3N$ .

Les paramètres influençant le transfert des espèces chimiques du corps-mère vers les germes sont, notamment : la nature du composé intermédiaire  $M_xGaNy$ , la nature du solvant, la nature des germes, le gradient de température  $\Delta T$  entre le corps-mère et les germes, la température du corps-mère et la valeur de la pression dans l'enceinte 2. Des expériences ont montré qu'en utilisant des composés intermédiaires pour lesquels : M est un élément alcalin ou alcalino-terreux, le solvant étant  $NH_3$  liquide, la température du corps-mère étant comprise entre 100 et 600°C et la pression y étant comprise entre 5MPa et 2GPa,  $\Delta T$  étant compris entre 10 et 100°C, on pouvait synthétiser des monocristaux de GaN dont la dimension pouvait être comprise entre 2 et 50 mm sans que cette taille soit limitative.

La durée du processus de cristallogénèse dépend de la quantité de matière traitée, des paramètres chimiques aptes à contrôler le transport de manière (nature du solvant, nature et quantité de l'additif ou du co-additif, gradient de température), des paramètres thermodynamiques température et pression mais également de la taille des monocristaux souhaités. En fonction notamment de ce dernier paramètre, des durées de 1 à 10 semaines peuvent être nécessaires.

20

## REVENDICATIONS

1. Procédé de synthèse de monocristaux massifs de nitrure d'éléments de la colonne III du Tableau de la Classification Périodique, caractérisé par le fait qu'il consiste à préparer du nitrure polycristallin de l'un au moins de ces éléments, finement divisé, puis à réaliser une  
5 cristallogénèse solvothermale.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le nitrure polycristallin divisé est préparé à l'aide d'un additif nitrurant.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que l'additif est du  $\text{NH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$  ou  $\text{NH}_3\text{NH}_3\text{Cl}_2$ .
- 10 4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la préparation du nitrure polycristallin est faite en présence d'un solvant nitrurant.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait que le solvant est du  $\text{NH}_3$  ou  $\text{NH}_2\text{NH}_2$ .
- 15 6. Procédé selon la revendication 4 ou 5, caractérisé par le fait que l'on accroît la cinétique de nitruration à l'aide d'un additif produisant lors de sa décomposition une atmosphère hydrogénée.
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé par le fait que l'additif est du  $\text{NaBH}_4$ .
- 20 8. Procédé selon la revendication 6, caractérisé par le fait que plusieurs co-additifs pouvant jouer des rôles différents sont utilisés conjointement pour préparer le nitrure polycristallin.
9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la préparation du nitrure polycristallin divisé est effectuée dans une enceinte sous une pression comprise entre 40 et 400  
25 MPa environ.
10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la cristallogénèse est réalisée dans une enceinte réactive (2) divisée en deux zones et contenant, dans une des zones (2A) le  
30 nitrure polycristallin, et dans l'autre zone (2B) des germes de cristallisation, un gradient de température étant maintenu entre les deux zones, l'enceinte étant remplie de solvant chimiquement compatible avec les nitrures III-V et susceptible de transporter les espèces chimiques contenant le gallium et l'azote, les germes étant en matériau monocristallin ou polycristallin.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé par le fait que la pression dans l'enceinte est comprise entre 5 MPa et 2 GPa environ et que la différence de température entre les deux zones est comprise entre 10 et 100°C environ.

5 12. Procédé selon l'une des revendications 10 ou 11, caractérisé par le fait que les deux zones sont séparées par un diaphragme (5).

13. Procédé selon l'une des revendications 10 à 12, caractérisé par le fait que le solvant remplissant l'enceinte est  $N_2H_4$  ou  $NH_3$  à l'état liquide ou tout autre solvant chimiquement compatible avec la stabilité des  
10 nitrures III-V.

14. Procédé selon l'une des revendications 10 à 13, caractérisé par le fait que les germes sont constitués de lames de matériau monocristallin ou polycristallin.

15 15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé par le fait que le matériau des germes présente des paramètres de maille compatibles avec ceux du réseau du monocristal massif à obtenir.

16. Procédé selon la revendication 14, caractérisé par le fait que les lames des germes sont orientées de manière à assurer une hétéroépitaxie.

20 17. Procédé selon l'une des revendications 10 à 16, caractérisé par le fait que la cristallogénèse est effectuée en présence d'au moins un précurseur.

18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé par le fait que le précurseur est choisi de façon à produire des anions tels que  $N^{3-}$ .

25 19. Procédé selon la revendication 17 ou 18, caractérisé par le fait que le précurseur est un nitrure alcalin ou alcalino-terreux.

20. Procédé selon la revendication 17, caractérisé par le fait que le précurseur est  $Li_3N$ .

30 21. Monocristal massif de nitrures d'éléments de la colonne III, caractérisé par le fait qu'il est obtenu par le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 20.

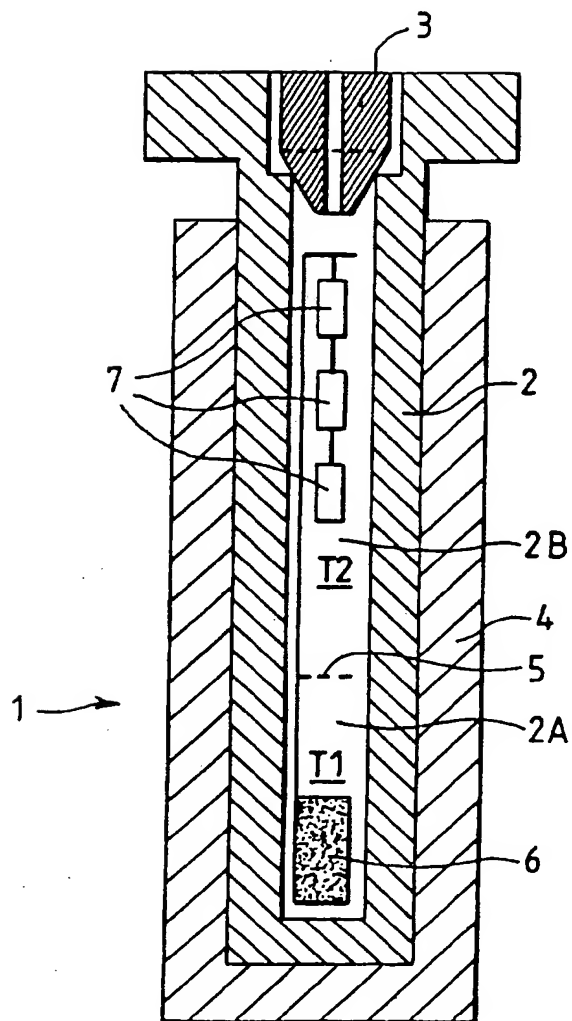
22. Monocristal selon la revendication 21, caractérisé par le fait que le monocristal est du nitrure de gallium.

35 23. Monocristal selon la revendication 21, caractérisé par le fait que le monocristal est du nitrure d'un alliage de gallium.



24. Monocristal selon la revendication 23, caractérisé par le fait que le monocristal est l'un des nitrures suivants : GaInN, AlGaIn, GaAlInN ou tout autre alliage de nitrure mettant en œuvre au moins un des éléments de la colonne III du Tableau Périodique.

- 5           25. Microcristallites de nitrure de gallium ou de l'un de ses alliages, de dimensions d'environ 1  $\mu\text{m}$ , caractérisé par le fait qu'il sont réalisés selon la première étape du procédé selon l'une des revendications 1 à 9.



INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 576442  
FR 9909401

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS   |  | Revendications concernées de la demande examinée |
|---|--|--|
| Catégorie   | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes  |  |
| X   | GB 2 326 160 A (HITACHI CABLE)<br>16 décembre 1998 (1998-12-16)<br><br>* page 14, ligne 9 - page 15, ligne 5;<br>figure 17; exemples 16,17 *   | 1,2,5,9,<br>10,14,<br>15,17,<br>21,22,25         |
| X   | EP 0 255 327 A (DE BEERS IND DIAMOND)<br>3 février 1988 (1988-02-03)<br>* colonne 2, ligne 47 - colonne 3, ligne 41 *  | 1,10,21  |
| Y   |  | 17-20  |
| Y   | FR 2 243 151 A (GEN ELECTRIC)<br>4 avril 1975 (1975-04-04)<br>* revendications 1,4 *   | 17-20  |
| A   | US 5 868 837 A (YAMANE HISANORI ET AL)<br>9 février 1999 (1999-02-09)  |  |
| A,D   | DWILINSKI R ET AL: "Exciton photo-luminescence of GaN bulk crystals grown by the AMMONO method"<br>MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING<br>B,CH,ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE,<br>vol. 50, no. 1-3,<br>18 décembre 1997 (1997-12-18), pages<br>46-49, XP004119104<br>ISSN: 0921-5107 |  |
| A   | WO 98 19964 A (UNIV CASE WESTERN RESERVE<br>;ANGUS JOHN C (US); HAYMAN CLIFF C (US);)<br>14 mai 1998 (1998-05-14)  |  |
| A   | WO 98 55671 A (GRZEGORY IZABELLA<br>;KRUKOWSKI STANISDAW (PL); WROBLEWSKI<br>MIROSDAW ()) 10 décembre 1998 (1998-12-10)  |  |
| Date d'achèvement de la recherche   |  | Examineur  |
| 7 avril 2000  |  | Cook, S  |
| <b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b>  |  |  |
| X : particulièrement pertinent à lui seul<br>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie<br>A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général<br>O : divulgation non-écrite<br>P : document intercalaire                                  |  |  |
| T : théorie ou principe à la base de l'invention<br>E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.<br>D : cité dans la demande<br>L : cité pour d'autres raisons<br>& : membre de la même famille, document correspondant |  |  |

2  
EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)

BEST AVAILABLE COPY